

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-98067

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)4月10日

H 01 M 10/24
4/58

8222-5H
8222-5H

審査請求 有 請求項の数 5 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガス再生型二次電池

⑯ 特 願 昭63-250590

⑰ 出 願 昭63(1988)10月3日

⑱ 発 明 者 境 哲 男 兵庫県尼崎市田能4丁目13番1-404

⑲ 発 明 者 石 川 博 大阪府池田市五月丘1丁目10-16

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉑ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

明 示 部

記載の電池。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は、水素ガスで再生可能な水素吸蔵合金負極と、酸素ガスで再生可能な新規な酸素吸蔵正極、及び電解質からなり、電気による充電だけでなくガスによる再生も可能な新しい概念の二次電池に関するもので、特に酸素吸蔵正極に関するものである。

従来技術

自動車が化石燃料を使用することに伴いNO_x、SO_x、CO、CO₂などが大量に放出され、大気汚染の主な原因となっている。このためこれに代替する電気自動車の開発が緊急の課題となっており、軽量でコンパクトな二次電池を求めて研究開発が進められている。このような二次電池としては、現在実用化されている鉛電池をはじめ、鉄/ニッケル電池、亜鉛/ニッケル電池、鉄/空気電池、亜鉛/空気電池、亜鉛/酸素電池などがあるが、

1. 発明の名称 ガス再生型二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) 水素ガスで再生可能な水素吸蔵合金負極と、酸素ガスで再生可能な酸素吸蔵正極からなるアルカリ型二次電池。

(2) 酸素吸蔵正極が金属複合酸化物及び粘結材、導電材からなる特許請求の範囲第1項記載の電池。

(3) 前記金属複合酸化物が、銀-マンガン系酸化物AgMnO₂である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電池。

(4) 前記金属複合酸化物が、ビスマス系酸化物Bi₂O₃である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電池。

(5) 前記金属複合酸化物が、スピネル型複合酸化物Co₂MnO₄である特許請求の範囲第1項又は第2項

これら従来の二次電池はいずれも電気的な充電が必要であるため、自動車の燃料補給に長時間を要し、ガソリン車に比べて著しく不便である。一方、水素ガスと酸素ガスをガス拡散電極をもって電気化学的に反応させ直接電気に変換する燃料電池は、燃料ガスの充填によって連続的に電気を供給できるため、電気自動車用の電源として最適である。しかしながら、システムが水素貯蔵タンク、ガス供給配管、ガス拡散電極などから構成され複雑であるに加え、システム全体としてのエネルギー密度は従来の二次電池よりかなり低くなるため、実用的ではないと考えられている。

そこで、水素吸蔵合金/空気電池が提案されている(ジャーナル・オブ・レスコモン・メタル誌、74巻、p.371,1980年)。この電池は、水素吸蔵合金を用いた電極が、水素ガスの加圧操作によって水素を吸蔵する、つまり充電されることを特徴としており、電気化学的な充電に加えガス再生も可能な二次電池である。水素吸蔵電極は上記燃料電池の水素吸蔵タンクとガス拡散電極の両方の役割

問題を解決するための手段

本発明は、水素ガスで再生可能な水素吸蔵合金負極と、酸素ガスで再生可能な新規な酸素吸蔵正極からなる新しい概念のアルカリ型二次電池に関する。さらに、詳しくは本発明は前記正極において、酸素吸蔵能を持つ金属複合酸化物を導電材とともに結晶剤で成型して作製した酸素吸蔵正極を用いる電池に関する。さらに詳しくいえば酸素吸蔵能を持つ金属複合酸化物として、たとえば、銀-マンガン系酸化物 $AgMnO_2 \cdot x$ 、ビスマス系酸化物 Bi_2O_3 、スピネル型酸化物 $Co_xMn_{3-x}O_4$ などを含有する正極を用いた電池に関する。

作用

水素吸蔵合金/空気二次電池において、空気極を酸素吸蔵電極で代替してやると、酸素ガスの往入によって容易に電極の再生ができるため、空気極などのガス拡散電極に付随していた、気液固三相界面を維持する問題、滲入する CO_2 による炭酸

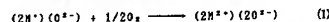
を果たしており、電池構造の単純化、高エネルギー密度化が可能である。そこで、このガス再生型二次電池は、電気自動車用の電源として有望と考えられている。

発明が解決しようとする問題点

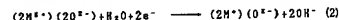
前記ガス再生型二次電池においては、正極に空気極を用いていることに関連し、(1)空気極の性能の維持において重要である電解液-触媒-酸素の気液固三相界面が電解液の浸透により失われるため電極寿命が短い、(2)空气中に含まれている CO_2 により炭酸塩の析出が起こるため電解液としてアルカリ水溶液を使用することができない、したがって、アニオン交換膜などの固体電解質を用いる必要があり、電池抵抗の増加と電池コストの増加をまねく、(3)空気を正極側に流しつづけるとアニオン交換膜が乾燥するため、わずらわしい空気の湿度管理が必要となる、などの問題点が生じている。そこで、空気極に代替できる新しい概念のガス再生型正極が求められている。

塩析出の問題、ガスの湿度管理の問題、などが一挙に解決できる。さらに、電池構造も非常に単純になり、また、アルカリ電解液も使用できるため、軽量・コンパクト化、低コスト化、メンテナンスフリー化を図ることが可能となる。

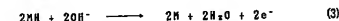
酸素吸蔵正極に用いられる金属複合酸化物は、構成している金属イオン (M^+) の原子価変化により、酸素ガスを酸素アニオンとして、(1)式に示すように結晶内に貯蔵することができる。



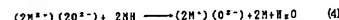
この吸蔵された酸素は(2)式の放電反応で消費される。



水素吸蔵負極(NH)では次の(3)式の放電反応が起こるため、



電池の全反応は(4)式のようになる。



酸素を吸蔵できる金属複合酸化物は、その原子価変化により酸素分子を還元し取り込む金属イオ

ンと、サイズの大きい酸素アニオンが可逆的に入
入できる構造を保つための金属イオンとから構成
されている。このような金属複合酸化物を鋭意探
索した結果、以下に示す銀-マンガン系酸化物 Ag
 $\text{MnO}_{2.5}$ 、ビスマス系酸化物 Bi_2O_3 、スピネル型酸
化物 Co_2MnO_4 などが有望であることがわかった。

これら複合酸化物を粉末として、これに導電材、
たとえば、ニッケル粉末、カーボン粉末、銅粉末
などを10~30wt.%好ましくは15~25wt.%加えて混
合する。この場合、ニッケルや銅などを酸化物粉
末上に無電解メッキしてもよい。この混合物にポ
リテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末を、5~15
wt.%加えて作製したシートと、10~30wt.%加えて
作製したシートを、集電体であるニッケルメッ
シュを挟んで重ね合わせて 300~350℃でホットプ
レスすることによって酸素吸蔵正極を作製する。

また、公知の水素吸蔵合金粉末に導電材及びP
TFE粉末を加えて、上記と同様な方法で水素吸
蔵負極を作製する。

これら両極のPTFE含有量が少ない例をアル

カリ電解液を含浸させた隔膜に接触させて重ね合
わせ電池を構成する。ここで使用する隔膜は、ポ
リアロピシンやナイロンの不織布、チタン酸カリウ
ム複合多孔質PTFE膜、イオン交換膜などであ
る。アルカリ電解液としては、6N KOHと1N LiOH
の混合液などが好ましいが、アニオン交換膜を用
いる場合には、アルカリ電解液を使用する必要は
ない。

実施例

以下、本発明の詳細を実施例で説明する。

実施例1

酸素吸蔵能を持つ各種金属複合酸化物を電気イ
で合成し、これを機械粉砕し、143ミクロン(100
メッシュ)以下の粉末とした。この粉末に対して
4:1の割合でニッケル粉末を加えて混合し、さ
らに10wt.%のPTFE粉末を加えて混合し、このう
ちの300mgを秤とり、300℃で5分間のホットプ
レスをすることによってニッケルメッシュ上に固
定し、試験電極を得た。

この電極を正極として、負極に LaNi_5 系水素吸
蔵合金電極、電解液として6N KOH溶液を用いる試
験用電池を構成した。また、照合電極として、酸
化水銀電極を用いた。電極を10気圧の酸素雰囲気
下に30分放置し酸素吸蔵を行った後、試験用電池
に組み込み、放電電流 0.5mAで、酸化水銀電極に
対して0Vまで放電を行った。試験温度は室温とし、
放電容量は酸化物1g当たりに換算して示した。

結果は表1の通りであるが、銀-マンガン系酸
化物 $\text{AgMnO}_{2.5}$ 、ビスマス系酸化物 Bi_2O_3 、スピ
ネル型酸化物 Co_2MnO_4 が高い電気容量を持ち、酸素
吸蔵電極としてより好ましいことがわかった。

実施例2

$\text{AgMnO}_{2.5}$ の粉末2gにカーボン粉末を0.5g加えて
混合した。これを半分に分け、それぞれに10wt.%
及び30wt.%になるようにPTFEを加えてシート状と
し、この間にニッケルメッシュを挟んで 300℃で

表1

金属複合酸化物	電気容量 (mAh/g)
$\text{AgMnO}_{2.5}$	210
Bi_2O_3	204
Co_2MnO_4	134
Co_2NiO_4	67
SrCoO_3	27
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	14
USb_2O_7	35
FeSbO_4	43

5分間ホットプレスすることで一体成型し、酸素吸蔵正極とした。同様な方法で、水素吸蔵合金 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ 、 Al_{1-x} の粉末2gを用い、水素吸蔵負極を作製した。隔膜は6N KOH溶液を含浸させたナイロン不織布を用い、電極のPTFE含有量が少ない側を隔膜側に接触させ、第1図に示すような電池を構成した。

この電池は、正極1、負極2を隔膜3を隔てて配置し、酸素注入部4と水素注入部5を両側に備えたものである。それぞれのガス注入口より水素、酸素を2気圧で導入し、10分間保持した後、ガス導入室をアルゴンガスでバージした。このときの開路電圧は、1.1Vであった。試験温度は20℃で、放電電流は1mA、放電終止電圧は0.8Vとした。

このガス再生と放電のサイクルを20回繰り返し行った後の放電曲線を第2図に示す。ここで、横軸は時間、縦軸は電圧である。

発明の効果

以上の説明から明らかなように、負極に水素吸

蔵合金を用いた水素吸蔵電極、正極に金属複合酸化物を用いた新規な酸素吸蔵電極を用いると、水素及び酸素ガスの注入により電極の充電ができる新しい概念のガス再生型二次電池が実現される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のガス再生型二次電池の構成を示す断面図である。第2図は、実施例2に係る電池の放電特性図である。

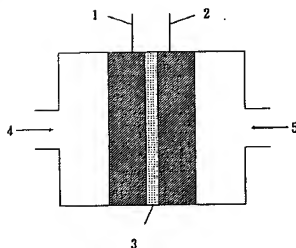
1：正極、2：負極、3：隔膜、

4：酸素注入、5：水素注入

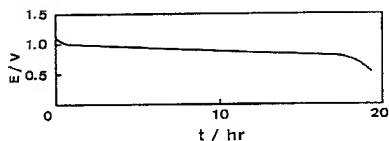
特許出願人 工業技術院長 飯塚幸三

指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長
速水謙三

第1図



第2図



PAT-NO: JP402098067A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02098067 A
TITLE: GAS REGENERATION TYPE SECONDARY
BATTERY
PUBN-DATE: April 10, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
SAKAI, TETSUO
ISHIKAWA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY
AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL N/A

APPL-NO: JP63250590
APPL-DATE: October 3, 1988

INT-CL (IPC): H01M010/24 , H01M004/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To achieve compactness, lower cost, and make the maintenance unnecessary by using a hydrogen storage electrode comprising a hydrogen storage alloy for a negative electrode, and an oxygen storage electrode comprising a predetermined metal composite oxide.

CONSTITUTION: A positive electrode 1 and a negative electrode 2 are arranged with a diaphragm 3 being interposed therebetween, and an oxygen inlet 4 and a hydrogen inlet 5 are provided on respective sides thereof. The positive electrode 1 is formed of a metal composite oxide of a silver-manganese series oxide AgMnO_{2.5} or a bismuth series oxide Bi₂UO₆, a caking agent, and an electrically conductive material. The negative electrode 2 consists of a hydrogen storage alloy. The negative and positive electrodes of this battery are charged by injecting hydrogen and oxygen gases respectively.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio